

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2000-267302

(P2000-267302A)

(43) 公開日 平成12年9月29日 (2000.9.29)

(51) Int.Cl.<sup>7</sup>

識別記号

F I

データベース(参考)

G 0 3 F 7/42

C 0 3 F 7/42

2 H 0 9 6

H 0 1 L 21/027

H 0 1 L 21/30

5 7 2 B

5 F 0 4 6

審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 8 頁)

(21) 出願番号

特願平11-73798

(22) 出願日

平成11年3月18日 (1999.3.18)

(71) 出願人 000000918

花王株式会社

東京都中央区日本橋茅場町1丁目14番10号

(72) 発明者 名越 英二

和歌山市湊1334番地 花王株式会社研究所  
内

(72) 発明者 代田 真美

和歌山市湊1334番地 花王株式会社研究所  
内

(74) 代理人 100095832

弁理士 細田 芳徳

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 剥離剤組成物

(57) 【要約】

【課題】 高エネルギー処理を受けて硬化又は化学変質したレジストでも容易にかつ短時間で剥離し得る剥離剤組成物を提供すること。

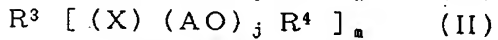
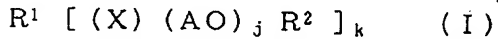
【解決手段】 (A) 有機酸及び/又はその塩、(B) 水、(C) 界面活性剤とを含有し、pHが8未満のレジスト用剥離剤組成物並びに該レジスト用剥離剤組成物を使用するレジスト剥離方法。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 (A) 有機酸及び／又はその塩、(B) 水、(C) 界面活性剤とを含有し、pHが8未満のレジスト用剥離剤組成物。

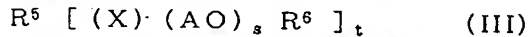
【請求項2】 (A) 有機酸が、カルボン酸である請求項1記載のレジスト用剥離剤組成物。

【請求項3】 (C) 界面活性剤が、式(I)及び／又は式(II)：



(式中、 $R^1$  は炭素数9～24の炭化水素基、Xは-O-基、-COO-基、-NH-基、又は-N((AO)<sub>n</sub>H)-基、jは0～100の整数、nは1～100の整数、Aは炭素数2又は3のアルキレン基、 $R^2$  は水素原子又は炭素数1～8の炭化水素基、kは1～8の整数、 $R^3$  は炭素数1～8の炭化水素基、 $R^4$  は少なくとも1つが炭素数9～24の炭化水素基でそれ以外は水素原子又は1～8の炭化水素基、mは2～8の整数を示す)で表される化合物である請求項1又は2記載のレジスト用剥離剤組成物。

【請求項4】 式(III)：



(式中、 $R^5$  は水素原子又は炭素数1～8の炭化水素基、Xは-O-基、-COO-基、-NH-基、又は-N((AO)<sub>u</sub>H)-基、s及びuはそれぞれ独立して1～20の整数、Aは炭素数2又は3のアルキレン基、 $R^6$  は水素原子又は炭素数1～8の炭化水素基、tは1～8の整数を示す)で表されるアルキレンオキサイド化合物、アルコール、エーテル、カルボニル化合物、エステル、フェノール、含窒素化合物及び含硫黄化合物からなる群より選ばれた1種以上の有機溶媒をさらに含有してなる請求項1～3いずれか記載のレジスト用剥離剤組成物。

【請求項5】 請求項1～4いずれか記載のレジスト用剥離剤組成物を使用するレジスト剥離方法。

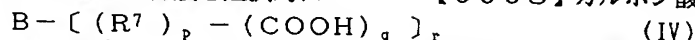
【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、レジスト用剥離剤組成物(以下、剥離剤組成物という)に関する。さらに詳しくは、半導体素子やLCDの技術分野におけるリソグラフィ技術において用いられるレジストを除去するための剥離液組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】半導体素子やLCD等の製造において、PVD(物理的气相成長)やCVD(化学的气相成長)等により導電性膜や絶縁性膜を形成後、リソグラフィにより薄膜上に所定のレジストパターンを形成し、これをエッチングレジストとして下層部の薄膜を選択的にエ



(式中、 $R^7$  は水素原子、炭素数1～40の直鎖状、分

ツチングして除去した後、レジストを完全に剥離して除去する工程が採られている。

【0003】レジストの剥離において、腐食防止効果と剥離性を兼ね備える剥離剤として、アミン系化合物にカルボキシル基含有有機化合物を加えた剥離液組成物(特開平7-219240号公報)、有機酸、ベンジルアルコール類及び水を必須成分とする剥離液組成物(特開平4-361265号公報)等が提案されている。しかしながら、これらの剥離剤は、プリベーク又はポストベーク後の紫外線の照射、エッチング工程でのプラズマ処理、剥離工程でのドライアッシング等の高エネルギー処理により変質したレジストに対して十分な剥離性を有しておらず、より一層、剥離性に優れた剥離剤が要求されている。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、高エネルギー処理を受けて硬化又は化学変質したレジストでも容易にかつ短時間で剥離し得る剥離剤組成物を提供することを目的とする。

【0005】

【課題を解決するための手段】本発明は、〔1〕

(A) 有機酸及び／又はその塩、(B) 水、(C) 界面活性剤とを含有し、pHが8未満のレジスト用剥離剤組成物、並びに〔2〕前記レジスト用剥離剤組成物を使用するレジスト剥離方法に関する。

【0006】

【発明の実施の形態】本発明に用いられる有機酸としては、カルボン酸；過塩素酸、過ヨウ素酸、過硝酸、過酢酸等の過酸；炭酸ジエチル、炭酸メチルエチル、炭酸ジメチル等の炭酸エステル；ヘキサントチ酸、ヘキサントチ酸、ヘキサントビスチ酸等のチオカルボン酸；メタンスルホン酸、トルエンスルホン酸等のスルホン酸；ベンゼンスルフィン酸、1-ヒペリジンスルフィン酸等のスルフィン酸；ベンゼンスルフェン酸等のスルフェン酸；メチル硫酸、エチル硫酸等の硫酸エステル；アミノトリメチレンホスホン酸等のホスホン酸；ジエチルホスフィン、トリエチルホスフィン等のホスフィン等の有機酸等が挙げられる。これらの中では、レジスト剥離性及び金属材料に対する腐食防止の観点から、カルボン酸が好ましい。

【0007】カルボン酸としては、直鎖飽和モノカルボン酸、直鎖不飽和モノカルボン酸、分岐鎖飽和モノカルボン酸、分岐鎖不飽和モノカルボン酸、飽和多価カルボン酸、不飽和多価カルボン酸、ヒドロキシカルボン酸、アミノカルボン酸、アルコキシカルボン酸、芳香環を有するカルボン酸、脂環又は複素環を有するカルボン酸等が挙げられる。

【0008】カルボン酸は、式(IV)：

岐鎖状若しくは環状の骨格からなる飽和又は不飽和炭化

水素基であり、1～5個の酸素原子、窒素原子又は硫黄原子を有していてもよく、 $R^7$  の炭素原子に結合している水素原子は $-OH$ 基、 $-NH_2$ 基、 $-SH$ 基又は $-NO_2$ 基で置換されていてもよく、 $-COOH$ 基は $R^7$  の同一炭素原子に1個又は複数個結合していてもよく、 $p$ は0又は1、 $q$ は1～40の整数、 $r$ は1～3の整数、 $B$ は存在しないか又は $-O-$ 基、 $-CO-$ 基、 $-NH-$ 基、 $-S-$ 基若しくは

【0009】

【化1】



【0010】基を示す)で表される化合物が好ましい。

【0011】式(IV)において、 $R^7$ は、レジスト剥離性及び金属材料に対する腐食防止の観点から、水素原子、炭素数1～18の直鎖状の飽和炭化水素基、炭素数3～18の分岐鎖状の飽和炭化水素基、炭素数2～18の直鎖状の不飽和炭化水素基、炭素数3～18の分岐鎖状の不飽和炭化水素基、炭素数3～18の脂環を有する飽和又は不飽和炭化水素基、炭素数6～18の芳香環を有する飽和又は不飽和炭化水素基、若しくは炭素数2～18の複素環を有する飽和又は不飽和炭化水素基であることが望ましい。

【0012】 $R^7$ が直鎖状の飽和炭化水素基である場合、その炭素数は好ましくは1～12、より好ましくは1～6である。分岐鎖状の飽和又は不飽和炭化水素基あるいは脂環を有する飽和又は不飽和炭化水素基である場合、その炭素数は好ましくは3～12、より好ましくは3～6である。直鎖状の不飽和炭化水素基である場合、その炭素数は好ましくは2～12、より好ましくは2～6である。芳香環を有する飽和又は不飽和炭化水素基である場合、その炭素数は好ましくは6～12、より好ましくは6～8である。複素環を有する飽和又は不飽和炭化水素基である場合、その炭素数は好ましくは2～12、より好ましくは2～6である。

【0013】また、 $R^7$ の炭化水素基に酸素原子、窒素原子又は硫黄原子を有する場合、それぞれ1～2個であることがより好ましい。

【0014】また、式(IV)において、 $q$ は、レジスト剥離性及び金属材料に対する腐食防止の観点から、1～18が好ましく、1～12がより好ましく、1～6がさらに好ましい。

【0015】式(IV)で表されるカルボン酸の具体例としては、蟻酸、プロピオン酸等の直鎖状飽和モノカルボン酸；アクリル酸、クロトン酸、ビニル酢酸、4-ペンテン酸、6-ヘプテン酸、2-オクテン酸、ウンデシレン酸、オレイン酸等の直鎖状不飽和モノカルボン酸；イソ酪酸、イソバレリン酸、ヒバリン酸、2-メチル酪酸、2-メチルバレリン酸、2, 2-ジメチル酪酸、2-エチル酪酸、tert-ブチル酪酸、2-エチルヘキサン酸等

の分岐鎖状飽和モノカルボン酸；メタクリル酸、チグリン酸、3, 3-ジメチルアクリル酸、シトロネリル酸等の分岐鎖状不飽和モノカルボン酸；シュウ酸、マロン酸、メチルマロン酸、エチルマロン酸、ジメチルマロン酸、コハク酸、メチルコハク酸、2, 2-ジメチルコハク酸、グルタル酸、アジピン酸、3-メチルアジピン酸、セバシン酸、ポリアクリル酸、ポリマレイン酸等の飽和多価カルボン酸；マレイン酸、フマル酸、シトラコン酸、メサコン酸、cis-アコニット酸、trans-アコニット酸等の不飽和多価カルボン酸；乳酸、グルコン酸、酒石酸、リンゴ酸、クエン酸等のヒドロキシカルボン酸；グリシン、DL-アラニン、4-アミノ酪酸、DL-3-アミノ酪酸、サルコシン等のアミノカルボン酸；メトキシ酢酸、エトキシ酢酸等のアルコキシカルボン酸；安息香酸、テレフタル酸、トリメリット酸、ナフトエ酸等の芳香環を有するカルボン酸；シクロヘキサンカルボン酸、シクロヘキサプロピオン酸、シクロヘキサン酪酸、シクロペンタンカルボン酸等の脂環を有するカルボン酸；フル酸、テン酸、ニコチン酸等の複素環を有するカルボン酸等が挙げられる。

【0016】これらの中では、蟻酸、酢酸、プロピオン酸等の炭素数1～6の直鎖状飽和モノカルボン酸；シュウ酸、マロン酸、コハク酸等の飽和多価カルボン酸；乳酸、グルコン酸、酒石酸、リンゴ酸、クエン酸等のヒドロキシカルボン酸；グリシン、DL-アラニン、4-アミノ酪酸、DL-3-アミノ酪酸、サルコシン等のアミノカルボン酸；メトキシ酢酸、エトキシ酢酸等のアルコキシカルボン酸及び安息香酸等の芳香環を有するカルボン酸がより好ましい。

【0017】特に、蟻酸、酢酸、シュウ酸、マロン酸、コハク酸、乳酸、グルコン酸、酒石酸、リンゴ酸、クエン酸及び安息香酸が好ましい。

【0018】これらのカルボン酸の分子量は、レジスト剥離性及び金属材料に対する腐食防止の観点から、46～400が好ましく、より好ましくは46～200である。

【0019】有機酸の塩としては、有機酸と塩基性有機化合物又は塩基性無機化合物との塩等が挙げられる。塩基性有機化合物としては、一級アミン、二級アミン、三級アミン、イミン、アルカノールアミン、アミド、塩基性の複素環式化合物、第四級アンモニウムヒドロキッド等が挙げられる。塩基性無機化合物としては、アンモニア、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化カルシウム等が挙げられる。これらの中では、金属材料に対する腐食防止の観点から、有機酸のアンモニウム塩及び有機酸と塩基性有機化合物との塩が好ましい。かかる有機酸の塩は、単独で又は2種以上を混合して用いてもよい。

【0020】また、有機酸又はその塩は、単独で又は2種以上を混合して用いてもよい。

【0021】有機酸及びその塩の剥離剤組成物中における含有量は、レジスト剥離性及び金属材料に対する腐食防止の観点から、0.01～90重量%であることが好ましく、0.05～70重量%であることがより好ましく0.1～50重量%であることがさらに好ましい。該含有量は、レジスト剥離性の観点から、0.01重量%以上が好ましく、90重量%を超えて配合してもレジスト用剥離効果は変わらない。

【0022】本発明に用いられる(B)水は、剥離剤が半導体素子やLCDの製造分野で使用されることを考慮してイオン交換水、純水や超純水などのイオン性物質やパーティクル等を極力低減したものが好ましい。

【0023】本発明においては、かかる(B)水を用いることにより、高エネルギー処理されてきたレジストの表面硬化層への(A)有機酸及び／又はその塩の浸透を促進してレジストの剥離性を向上させるという効果が発現される。また、微小な汚れを基板表面から取り除き、剥離剤中に安定に分散し、再付着させない等の

(C)界面活性剤の界面活性を十分発揮させるという効果が発現される。さらに、従来の剥離剤では短時間で剥離するのが困難であったイオン性の汚れに対しても優れた剥離力を示し、基板表面を清浄にすることができるという優れた効果も発現される。

【0024】(B)水の剥離剤組成物中における含有量は、レジスト剥離性を向上させる観点から、2～98重量%であることが好ましく、5～90重量%がより好ましく、15～80重量%がさらに好ましい。該含有量は、レジスト剥離性の観点から、2重量%以上が好ましく、98重量%を超えてもレジストの剥離性は変わらない。

【0025】本発明の剥離剤組成物は、さらに(C)界面活性剤を含有する。

【0026】本発明においては、かかる(C)界面活性剤を用いることにより、剥離剤組成物の表面張力を低下させ、高エネルギー処理されてきたレジストの表面硬化層に対するぬれ性を向上させたり、該層への(A)有機酸及び／又はその塩の浸透を促進して剥離性を向上させるという効果が発現される。また、微小な付着物、残さ物、パーティクル等を基板表面から取り除き、剥離剤

組成物中に安定に分散させて、再付着することを防ぐという効果が発現される。特に、アセトン、メチルエチルケトン、2-プロパノール等の溶剤や純水などでレジストに残った剥離剤組成物をすすぐ工程でも、不溶物の再付着が発生しない。さらには、剥離剤組成物が分離することなく均一な液状態を維持する効果も発現される。

【0027】(C)界面活性剤としては、アニオン性界面活性剤、カチオン性界面活性剤、両性界面活性剤及び非イオン性界面活性剤が挙げられる。

【0028】アニオン性界面活性剤の具体例としては、脂肪酸塩、アルキル硫酸エステルアルカリ塩、ポリオキシアルキレンアルキルエーテル硫酸アルカリ塩、アルキルスルホコハク酸アルカリ塩、ポリカルボン酸型高分子界面活性剤等が挙げられる。ここでアルカリ塩とは、ナトリウム、カリウム、アルコールアミン、アンモニア等との中和物のことをいう。アニオン性界面活性剤の具体例としては、ブチルナフタレンスルホン酸ナトリウム、ラウリル硫酸アンモニウム、ポリオキシエチレンラウリルエーテル硫酸ナトリウム、ポリオキシエチレンラウリルエーテル硫酸トリエタノールアミン、ポリアクリル酸アンモニウム等が挙げられる。これらの中では、ポリオキシエチレンラウリルエーテル硫酸ナトリウム、ポリオキシエチレンラウリルエーテル硫酸トリエタノールアミン、ポリアクリル酸アンモニウムが好ましい。

【0029】カチオン性界面活性剤としては、アルキルアミンアセテート、アルキル(モノ、ジ、トリ)メチルアンモニウムクロライド等挙げられる。その具体例としては、ラウリルアミンアセテート、ステアリルアミンアセテート、トリメチルラウリルアンモニウムクロライド等が挙げられる。これらの中では、ラウリルアミンアセテート、ステアリルアミンアセテートが好ましい。

【0030】両性界面活性剤としては、アルキルベタイン、アルキルジメチルアミノオキサイド等が挙げられる。その具体例としては、ラウリルベタイン、ラウリルジメチルアミノオキサイド等が挙げられる。これらの中では、ラウリルジメチルアミノオキサイドが好ましい。

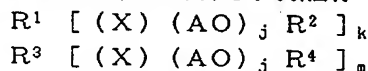
【0031】非イオン性界面活性剤としては、式(I)及び／又は式(II)：

(I)

(II)

【0032】式(I)において、R<sup>1</sup>は好ましくは9～18の炭化水素基である。R<sup>2</sup>は、好ましくは水素原子又は炭素数1～4の炭化水素基、より好ましくは水素原子又は炭素数1又は2の炭化水素基である。R<sup>4</sup>は、好ましくは水素原子である。mは、好ましくは1～6である。

【0033】式(I)で表される化合物の例としては、炭素数9～24の炭化水素基を有する直鎖状又は分岐鎖状の飽和又は不飽和の、1価アルコール、アミン及び脂



(式中、R<sup>1</sup>は炭素数9～24の炭化水素基、Xは—O—基、—COO—基、—NH—基、又は—N(AO)<sub>n</sub>H—基、jは0～100の整数、nは1～100の整数、Aは炭素数2又は3のアルキレン基、R<sup>2</sup>は水素原子又は炭素数1～8の炭化水素基、kは1～8の整数、R<sup>3</sup>は炭素数1～8の炭化水素基、R<sup>4</sup>は少なくとも1つが炭素数9～24の炭化水素基でそれ以外は水素原子又は1～8の炭化水素基、mは2～8の整数を示す)で表される化合物が好ましい。

脂肪酸、炭素数2～15の多価アルコール、炭素数9～24のポリアミン及びアルキルフェノール、スチレン化フェノール、ベンジル化フェノール、ナフトール等にエチレンオキサイド及び／又はプロピレンオキサイドが付加された化合物やその末端水酸基の一部もしくは全部がアルキルエーテルやアルキルエステルに置換された化合物があげられる。その具体例としては、ポリオキシエチレンラウリルエーテル、ポリオキシエチレンステアリルエーテル、ポリオキシエチレンオレイルエーテル、ポリオキシエチレン合成アルコール(C11～C13)エーテル、ポリオキシエチレンデシルエーテル、ポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンソルビトール脂肪酸エステル、ポリオキシエチレングリセリン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレン脂肪酸エステル等が挙げられる。これらの中では、ポリオキシエチレンソルビタンモノラウレート等のポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンオレイルエーテル等のポリオキシエチレンアルキルエーテル、グリセロールモノオレート等のポリオキシエチレングリセリン脂肪酸エステルが好ましい。

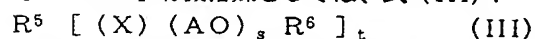
【0034】これらの界面活性剤は、いずれかを単独で又は2種類以上混合して使用しても良い。

【0035】(C)界面活性剤の剥離剤組成物における含有量は、(A)成分のレジストへの浸透を促進し、レジスト剥離性を向上させるあるいはレジストの溶解性を向上させる観点から、0.1～80重量%が好ましく、より好ましくは1～60重量%、さらに好ましくは2～50重量%である。該含有量は、レジストの剥離性向上及び溶解性向上の観点から、0.1重量%以上が好ましく、80重量%を超えてもその効果は変わらない。

【0036】本発明の剥離剤組成物のpHは、レジスト剥離性及び金属材料に対する腐食防止性の観点から、8未満であり、好ましくは0.1～7、より好ましくは0.3～5、さらに好ましくは0.5～3である。

【0037】本発明の剥離剤組成物には、レジストへの剥離剤中の各成分の浸透を促進し、レジスト剥離性を向上させる観点から、さらに有機溶媒を含有させることが好ましい。

【0038】有機溶媒としては、式(III)：



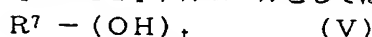
(式中、 $R^5$  は水素原子又は炭素数1～8の炭化水素基、Xは-O-基、-COO-基、-NH-基、又は-N((AO)<sub>u</sub>H)-基、s及びuはそれぞれ独立して1～20の整数、Aは炭素数2又は3のアルキレン基、 $R^6$  は水素原子又は炭素数1～8の炭化水素基、tは1～8の整数を示す)で表されるアルキレンオキサイド化合物、アルコール、エーテル、カルボニル化合物、エステル、フェノール、含窒素化合物及び含硫黄化合物が挙げられる。

【0039】式(III)において、 $R^5$  は、水素原子又は

炭素数1～6の炭化水素基が好ましい。 $R^6$  は、水素原子又は炭素数1～4の炭化水素基が好ましく、水素原子又は炭素数1又は2の炭化水素基がより好ましい。tは、1～3の整数が好ましく、1又は2がより好ましい。

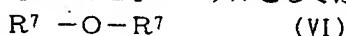
【0040】式(III)で表されるアルキレンオキサイド化合物の具体例としては、エチレングリコールのメチルエーテル、エチルエーテル、プロピルエーテル、ブチルエーテル、ヘキシルエーテル、フェニルエーテル、ベンジルエーテル、ジメチルエーテル、ジエチルエーテル、ブチルメチルエーテル、エチルプロピルエーテル、ブチルエチルエーテル、ジプロピルエーテル、ジブチルエーテル等；それらに対応するジエチレングリコールアルキルエーテル、トリエチレングリコールアルキルエーテル等；テトラエチレングリコールのメチルエーテル、エチルエーテル、プロピルエーテル、ブチルエーテル、ヘキシルエーテル、フェニルエーテル、ベンジルエーテル、ジメチルエーテル、ジエチルエーテル等；それらに対応するペンタエチレングリコールアルキルエーテル、ヘキサエチレングリコールアルキルエーテル、プロピレングリコールアルキルエーテル、ジプロピレングリコールアルキルエーテル、トリプロピレングリコールアルキルエーテル等が挙げられる。

【0041】アルコールとしては、式(V)：



(式中、 $R^7$  及びtは前記式(IV)、式(III)の定義と同じ、但し、 $R^7$  は水素原子の場合を除く)で表される化合物が挙げられる。

【0042】エーテルとしては、式(VI)：



(式中、 $R^7$  は前記式(IV)の定義と同じ、但し、水素原子の場合を除く)で表される化合物が挙げられる。

【0043】カルボニル化合物としては、式(VII)：

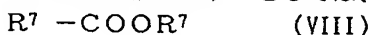
【0044】

【化2】



【0045】(式中、 $R^7$  は前記式(IV)の定義と同じ、但し、水素原子の場合を除く)で表される化合物が挙げられる。

【0046】エステルとしては、式(VIII)：

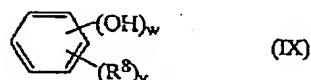


(式中、 $R^7$  は前記式(IV)の定義と同じ、但し、水素原子の場合を除く)で表される化合物が挙げられる。

【0047】フェノールとしては、式(IX)：

【0048】

【化3】



【0049】(式中、 $R^8$  は炭素数1～9の直鎖状、分岐鎖状若しくは環状の骨格からなる飽和又は不飽和炭化水素基であり、 $R^8$  の炭化水素基は1～5個の酸素原子、窒素原子又は硫黄原子を有していてもよく、 $R^8$  の炭素原子に結合している水素原子は—OH基、—NH<sub>2</sub>基、—SH基又は—NO<sub>2</sub>基で置換されていてもよく、 $v$ は0～5、 $w$ は1～3の整数を示す)で表される化合物が挙げられる。

【0050】含窒素化合物及び含硫黄化合物は、いずれも分子量200以下の化合物であれば特に限定はない。

【0051】これらの有機溶剤の具体例としては、新版溶剤ポケットブック(株)オーム社、平成6年6月10日発行)のデータ編331～761頁に記載の化合物が挙げられる。その中でも、浸透性の観点から、式(II)で表されるアルキレンオキサイド化合物であるジエチレングリコールモノブチルエーテル；アルコールであるプロパノール、ブタノール、ペンタノール及びベンジルアルコール；カルボニル化合物であるアクロレイン及びメチルエチルケトン；エステルであるアセト酢酸ニトリル及びギ酸エチル；フェノールであるベンジルフェノール；含窒素化合物であるジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、*N*-メチル-2-ピロリドン及びジメチルイミダゾリジノン；含硫黄化合物であるジメチルスルホキシド及びスルホランが好ましい。これらの有機溶媒は、単独で又は2種以上を混合して使用してもよい。

【0052】また、有機溶媒の融点は、レジスト剥離性確保及び作業性の観点から、60℃以下が好ましく、30℃以下がより好ましく、10℃以下がさらに好ましい。

【0053】有機溶媒は、レジストへの(A)有機酸及び／又はその塩、(B)水あるいは(C)界面活性剤の浸透を促進させ、レジスト剥離性を向上させる観点から、25℃の水に0.5重量%以上溶解するものが好ましく、4重量%以上溶解するものがより好ましく、7重量%以上溶解するものがさらに好ましい。

【0054】有機溶媒の剥離剤組成物中における含有量は、0.5～90重量%が好ましく5～80重量%がより好ましく、10～50重量%がさらに好ましい。該含有量は、レジスト剥離性の観点から、0.5重量%以上が好ましく、90重量%以上含有しても効果は変わらない。

【0055】本発明の剥離剤組成物は、特に限定されないが、前記の化合物を混合することにより得ることができる。

【0056】本発明の剥離剤組成物は、半導体素子やLCD等の無機部材等の部材上に付着したレジストを、それらの部材を損うことなく容易に除去できるため、半導体素子やLCD等を製造工程におけるレジストの剥離等に好適に使用し得るものである。

【0057】本発明の剥離剤組成物を用いて基板上のレ

ジストを除去するレジストの剥離方法としては、例えば処理すべきウエハを1枚づつ又は複数枚をまとめて治具にセットし、本発明の剥離剤組成物中に浸漬し、治具を揺動したり剥離剤組成物に超音波や噴流等の機械応力を与えながら剥離処理する方法や、処理すべきウエハ上に本発明の剥離剤組成物を噴射あるいはスプレーして剥離処理する方法が好適に挙げられる。その際の剥離組成物の温度は、作業性の観点から、10～100℃であることが好ましく、15～70℃であることがより好ましい。尚、これら剥離工程後、ウエハ上に残留する剥離剤組成物は、水、イソプロピルアルコール等の溶剤によりリンスし、除去することが好ましい。

【0058】

【実施例】実施例1～10及び比較例1～6  
スパッタリング法によりシリコンウエハ上に厚さ0.5μmのアルミニウム—シリカー銅[98.5:1.0:0.5(重量比)]の合金膜を形成し、次いで、合金膜上にスピナーを用いナフトキノンジアジド系i線用ボジ型フォトレジストを塗布した。次にホットプレートを用いて、このウエハを110℃で90秒間プリバークして1.5μmの膜厚を有するフォトレジスト膜を形成した。

【0059】このフォトレジスト膜を、縮小投影露光装置のフォトマスクを介して露光した。その後、現像液(2.38%テトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液)を用いて一定時間パドル現像を行った。現像後のフォトレジスト膜を純水で30秒間すすいだ後、窒素気流下で乾燥した。次に140℃、20分間ポストベーキング処理を施し、このレジストパターンをマスクとし開口部の金属層を塩素系ガスでドライエッチングして金属配線を形成させ、同時に残留するレジストを変質硬化させた。次いで残留するレジストの約7割をドライアッシングにより除去し、変質硬化の進んだレジストを作製した。このシリコンウエハを、剥離試験に用いた。

【0060】表1～2に示す組成を有するように各成分を混合して剥離剤組成物を得た。実施例1～10及び比較例1～6で得られた剥離剤組成物を60℃に加熱しておき、それに前記シリコンウエハを20分間浸漬した後取り出して、2-プロパノールですすいだ後、純水で再度すすいだ。乾燥後に走査型電子顕微鏡で1万倍に拡大して、形成した2μm×2μmのレジストパターンを100箇所観察し、そのレジストの剥離性及びアルミニウム—シリカー銅の金属配線の腐食状態をそれぞれ剥離率及び腐食率で評価した。その結果を、表1～2に示す。尚、剥離率と腐食率は、以下の式で求めた。

【0061】剥離率=(レジストが99%以上(面積)剥離したレジストパターンの個数/100)×100

【0062】腐食率=(しみ又は孔食が認められたレジストパターンの個数/100)×100

【0063】



【表1】

調味料組成物の組成										
△重量％△										
(A) 有機酸及び／又はその塩	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6	実施例7	実施例8	実施例9	実施例10
	酢酸	30	10					10		
(B) 水	シク酸			3						
	リン酸				10					
	乳酸					0.5		1		
	酒石酸					30				
	安息香酸						10			
	酢酸アセチル									
	アミノカルボン酸							10		
	アミノ酸									1
	水	20	80	50	30	70	50	53	60	50
	調味料組成物の組成		10					10		
(C) 界面活性剤	ポリオキシエチレンモノアルキルエーテル									
	ポリオキシエチレンモノアルキルエーテル				20				30	
	ポリオキシエチレンモノアルキルエーテル					29.5				49
	ポリオキシエチレンモノアルキルエーテル	50		27			20	26		
	ポリオキシエチレンモノアルキルエーテル									
	ポリオキシエチレンモノアルキルエーテル									
	ポリオキシエチレンモノアルキルエーテル									
	ポリオキシエチレンモノアルキルエーテル									
	ポリオキシエチレンモノアルキルエーテル									
	ポリオキシエチレンモノアルキルエーテル									
調味料のpH	調味料のpH	1.8	2.0	1.3	1.1	3.1	3.3	2.2	7.1	2.3
	調味料のpH	100	94	100	100	92	95	96	89	90
	調味料のpH	0	0	9	2	0	0	0	0	0
	調味料のpH									
	調味料のpH									
	調味料のpH									
	調味料のpH									
	調味料のpH									
	調味料のpH									
	調味料のpH									

注) (E04E6) \* : エチレンジオキシ付加E数4EA、(E020E6) \*\* : エチレンジオキシ付加E数20EA

【0064】

【表2】

			比較例 1	比較例 2	比較例 3	比較例 4	比較例 5	比較例 6
剥離剤組成物の組成 △重量％▽	アミン	モノエタノールアミン	70					
		エチルアミノエタノール		89				
	(A) 有機酸	フタル酸	3					
		酢酸			50			0.5
		乳酸				30		
		安息香酸				10		
	(B)	水		5	50		70	94.5
	(C) 界面活性剤	ラウリルアミンアセテート				60		
		ラウリルジメチルアミノキサイド					20	
		ポリオキシエチレンオレイルエーテル (EO4モル)*					10	
	その他	ジエチレングリコールモノナフトエーテル		6				
		ベンジルアルコール						5
		ジメチルスルホキサイド	27					
	剥離剤のpH		13.5	13.9	2.6	2.7	3.5	3.5
	剥離率 (%)		15	35	60	37	5	85
	腐食率 (%)		10	30	15	26	0	38

注) (EO4モル)\* : エチレンキサイド 付加モル数4モル

【0065】表1～2の結果より、実施例1～10で得られた剥離剤組成物は、いずれも比較例1～6で得られた剥離剤組成物より、剥離率が高くかつ腐食率の低いものであることがわかる。

【0066】また、実施例1で得られた剥離剤組成物を用い、60℃、20分間浸漬した後、得られたシリコンウエハを直接純水ですすいでも実施例1と同様に剥離率は100%、腐食率は0%と良好な結果が得られた。

【0067】また、実施例3の剥離剤組成物を用い、剥離の際の温度を25℃、時間を5分間とした以外の条件

は、実施例3と同様にしてその剥離率及び腐食率を評価したところ、剥離率は100%、腐食率は0%と良好な結果が得られた。

【0068】

【発明の効果】本発明の剥離剤組成物は、高エネルギー処理を受けて変質したレジストでも容易にかつ短時間で剥離することができ、しかもアルミニウム、銅、タングステン等の配線材料に対する腐食を抑制できるので、半導体素子やLCD等の生産性向上や品質向上に大きく寄与できるという効果を奏する。

フロントページの続き

(72)発明者 檜原 栄二  
和歌山市湊1334番地 花王株式会社研究所  
内

Fターム(参考) 2H096 AA25 AA28 BA10 CA12 DA01  
EA30 GA09 HA01 HA24 LA03  
5F046 LB10



## DETAILED DESCRIPTION

### [Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] This invention relates to the remover constituent for resists (henceforth a remover constituent). It is related with the exfoliation liquid constituent for removing in more detail the resist used in the lithography technique in the technical field of a semiconductor device or LCD.

[0002]

[Description of the Prior Art] In manufacture of a semiconductor device, LCD, etc., the conductive film and insulating film formation-back is formed by PVD (physical vapor growth), CVD (chemical vapor growth), etc., a predetermined resist pattern is formed on a thin film with lithography, and by making this into etching resist, after etching the thin film of the lower layer section alternatively and removing it, the process which exfoliates completely and removes a resist is taken.

[0003] In exfoliation of a resist, the exfoliation liquid constituent (JP,4-361265,A) which uses as an indispensable component the exfoliation liquid constituent (JP,7-219240,A) which added the carboxyl group content organic compound to the amine system compound, an organic acid, benzyl alcohol, and water as a remover which combines the corrosion prevention effectiveness and detachability is proposed. However, these removers do not have sufficient detachability to the resist which deteriorated by high energy processing of the exposure of the ultraviolet rays after prebaking or postbake, the plasma treatment in an etching process, dry ashing in an exfoliation process, etc., but the remover excellent in detachability is demanded further.

[0004]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] This invention also aims the resist which hardened or deteriorated [ chemistry ] in response to high energy processing at offering the remover constituent which may exfoliate easily for a short time.

[0005]

[Means for Solving the Problem] This invention [1] The (A) organic acid and/or its salt, (B) water, and the (C) surface active agent are contained, and pH is in less than eight remover constituent for resists, and a list [2]. It is related with the resist exfoliation approach which uses said remover constituent for resists.

[0006]

[Embodiment of the Invention] As an organic acid used for this invention, carboxylic-acid; perchloric acid, periodic acid, Carbonates, such as peroxy-acid; diethyl carbonate, such as performic acid and a peracetic acid, methylethyl carbonate, and dimethyl carbonate; A hexane thio acid, Thiocarboxylic acids, such as hexane dithioic acid and a hexane bis-thio acid; Methansulfonic acid, sulfonic-acids [, such as toluenesulfonic acid, ]; -- benzenesulfonic acid and 1- sulfonic-acids [, such as a piperidine sulfonic acid, ]; -- sulfenic-acids [, such as a benzene sulfenic acid, ]; -- methylsulfuric acid -- sulfates [, such as ethyl sulfuric acid, ]; -- phosphonic acid [, such as amino trimethylene phosphonic acid, ]; -- organic acids, such as phosphines, such as a diethyl phosphine and a triethyl phosphine, etc. are mentioned. In these, the viewpoint of corrosion prevention over resist detachability and a metallic material to a carboxylic acid is desirable.

[0007] The carboxylic acid which has straight chain saturation monocarboxylic acid, straight chain partial saturation monocarboxylic acid, branched chain saturation monocarboxylic acid, branched chain partial saturation monocarboxylic acid, a saturation multiple-valued carboxylic acid, a partial saturation multiple-valued carboxylic acid, hydroxycarboxylic acid, an amino carboxylic acid, an alkoxy carboxylic acid, the carboxylic acid that has a ring, alicycle, or heterocycle as a carboxylic acid is mentioned.

[0008] A carboxylic acid is a formula (IV). : B-[(R7) p-(COOH) q] r (IV)

(R7 is the saturation or the unsaturated hydrocarbon radical which consists of the shape of a hydrogen atom and a straight chain of carbon numbers 1-40, and a branched-chain or annular frame among a formula.) You may have 1-5 oxygen atoms, the nitrogen atom, or the sulfur atom, and it is R7. The hydrogen atom combined with the carbon atom - OH radical, - NH<sub>2</sub> A radical, - sulfhydryl group, or -NO<sub>2</sub> You may permute by the radical. - a COOH radical -- R7 or [ that 0 or 1, and q do not exist in p, and the integer of 1-3 and B do not exist by one or more having combined with the same carbon atom in the integer of 1-40, and r ] -- a -O-radical, a -CO-radical, a -NH-radical, a -S-radical, or

[0009] [ or ]

[Formula 1]

[0010] a radical -- being shown -- the compound expressed is desirable.

[0011] It sets at a ceremony (IV) and is R7. From a viewpoint of corrosion prevention over resist detachability and a metallic material A hydrogen atom, the saturated hydrocarbon radical of the shape of a straight chain of carbon numbers 1-18, the branched-chain saturated hydrocarbon radical of carbon numbers 3-18, The unsaturated hydrocarbon radical of the shape of a straight chain of carbon numbers 2-18, the branched-chain unsaturated hydrocarbon radical of carbon numbers 3-18, It is desirable that they are the saturation which has the heterocycle of the saturation which has the ring of the saturation which has the alicycle of carbon numbers 3-18 or an unsaturated hydrocarbon radical, and carbon numbers 6-18, an unsaturated hydrocarbon radical, or carbon numbers 2-18, or an unsaturated hydrocarbon radical.

[0012] R7 the case where it is a straight chain-like saturated hydrocarbon radical -- the carbon number -- desirable -- 1-12 -- it is 1-6 more preferably. the case where they are the saturation which has saturation, a branched-chain unsaturated hydrocarbon radical, or branched-chain alicycle, or an unsaturated hydrocarbon radical -- the carbon number -- desirable -- 3-12 -- it is 3-6 more preferably. the case where it is a straight chain-like unsaturated hydrocarbon radical -- the carbon number -- desirable -- 2-12 -- it is 2-6 more preferably. the case where they are the saturation which has a ring, or an unsaturated hydrocarbon radical -- the carbon number -- desirable -- 6-12 -- it is 6-8 more preferably. the case where they are the saturation which has heterocycle, or an unsaturated hydrocarbon radical -- the carbon number -- desirable -- 2-12 -- it is 2-6 more preferably.

[0013] Moreover, R7 When it has an oxygen atom, a nitrogen atom, or a sulfur atom in a hydrocarbon group, it is more desirable that they are 1-2 pieces, respectively.

[0014] Moreover, formula (IV) It sets, and from a viewpoint of corrosion prevention over resist detachability and a metallic material, as for q, 1-18 are desirable, 1-12 are more desirable, and 1-6 are still more desirable.

[0015] As an example of a carboxylic acid expressed with a formula (IV) Straight chain-like saturation monocarboxylic acid, such as formic acid and a propionic acid; An acrylic acid, a crotonic acid, A vinyl acetic acid, 4 - A pentene acid, 6-heptene acid, 2 - Octenatene, Straight chain-like partial saturation monocarboxylic acid, such as undecylenic acid and oleic acid; An isobutyric acid, An iso BARERIN acid, pivalate, 2 - Methyl butanoic acid, 2 - Methyl BARERIN acid, 2,2 - Dimethyl butanoic acid, 2 - Ethyl butanoic acid, tert - Butyl butanoic acid, 2 - Branched-chain saturation monocarboxylic acid, such as ethylhexanoic acid; [ Methacrylic acid, ] Tiglic acid, 3,3 - Branched-chain partial saturation monocarboxylic acid, such as a dimethyl acrylic acid and a SHITORONERIRU acid; [ Oxalic acid, ] A malonic acid, a methylmalonic acid, an ethyl malonic acid, a dimethyl malonic acid, a succinic acid, A methyl succinic acid, 2,2 - A dimethyl succinic acid, a glutaric acid, an adipic acid, Saturation multiple-valued carboxylic acids, such as 3-methyl adipic acid, a sebacic acid, polyacrylic acid, and a polymer lane acid; A maleic acid, Partial saturation multiple-valued carboxylic acids, such as a fumaric acid, a citraconic acid, mesaconic acid, cis-aconitic acid, and trans-aconitic acid; A lactic acid, Hydroxycarboxylic acid, such as a gluconic acid, a tartaric acid, a malic acid, and a citric acid; A glycine, DL - An alanine, 4-aminobutyric acid, DL-3 - Amino carboxylic acids, such as aminobutyric acid and a sarcosine; [ Methoxy acetic acid, ] Alkoxy carboxylic acids, such as an ethoxy acetic acid; A benzoic acid, a terephthalic acid, The carboxylic acid which has rings, such as trimellitic acid and a naphthoic acid; Cyclohexane carboxylic acid, The carboxylic acid which has alicycle, such as a cyclohexane propionic acid, cyclohexane butanoic acid, and a cyclopentane carboxylic acid; the carboxylic acid which has the heterocycle of a full acid, a ten acid, a nicotinic acid, etc. is mentioned.

[0016] the inside of these -- the shape of a straight chain of the carbon numbers 1-6 of formic acid, an acetic acid, a propionic acid, etc. -- hydroxycarboxylic acid; glycines, such as saturation multiple-valued carboxylic-acid; lactic acids, such as saturation monocarboxylic acid; oxalic acid, a malonic acid, and a succinic acid, a gluconic acid, a tartaric acid, a malic acid, and a citric acid, and DL- Alanine, 4-aminobutyric acid, and DL-3- The carboxylic acid which has rings, such as alkoxy carboxylic acids, such as amino carboxylic-acid; methoxy acetic acids such as aminobutyric acid and a sarcosine, and an ethoxy acetic acid, and a benzoic acid, is more desirable

[0017] Especially, formic acid, an acetic acid, oxalic acid, a malonic acid, a succinic acid, a lactic acid, a gluconic acid, a tartaric acid, a malic acid, a citric acid, and a benzoic acid are desirable.

[0018] As for the molecular weight of these carboxylic acids, the viewpoint of corrosion prevention to 46-400 to resist detachability and a metallic material are desirable, and it is 46-200 more preferably.

[0019] As a salt of an organic acid, a salt with an organic acid, a basic organic compound, or a basic inorganic compound etc. is mentioned. As a basic organic compound, primary amine, the second class amine, the third class amine, an imine, alkanolamine, an amide, a basic heterocyclic compound, quaternary ammonium hydroxide, etc. are mentioned. As a basic inorganic compound, ammonia, a sodium hydroxide, a potassium hydroxide, a calcium hydroxide, etc. are mentioned. In these, the ammonium salt of the viewpoint of corrosion prevention over a metallic material to an organic acid and the salt of an organic acid and a basic organic compound are desirable. The salt of this organic acid is independent, or two or more sorts may be mixed and used for it.

[0020] Moreover, an organic acid or its salt is independent, or two or more sorts may be mixed and used for it.

[0021] From a viewpoint of corrosion prevention over resist detachability and a metallic material, as for the content in the remover constituent of an organic acid and its salt, it is desirable that it is 0.01 - 90 % of the weight, and it is

still more desirable that it is 0.1 - 50 % of the weight more preferably that it is 0.05-70 % of the weight. Even if this content has the viewpoint of resist detachability to 0.01 desirable % of the weight or more and it blends it exceeding 90 % of the weight, the exfoliation effectiveness for resists does not change.

[0022] As for (B) water used for this invention, what reduced ionicity matter, particle, etc., such as ion exchange water, pure water, and ultrapure water, as much as possible in consideration of a remover being used in the manufacture field of a semiconductor device or LCD is desirable.

[0023] In this invention, the effectiveness of promoting osmosis of the (A) organic acid to the hard-facing layer of the resist made by carrying out high energy processing and/or its salt, and raising the detachability of a resist is discovered by using poured (B) water. Moreover, minute dirt is removed from a substrate front face, and the effectiveness of demonstrating enough the surface activity ability of the (C) surfactant, such as not making stability distributing and carrying out the reattachment into a remover etc., is discovered. Furthermore, the exfoliation force exfoliating for a short time excelled [ force ] in the conventional remover also to the dirt of the difficult ionicity is shown, and the outstanding effectiveness that a substrate front face can be made into clarification is also discovered.

[0024] (B) From a viewpoint which raises resist detachability, as for the content in the remover constituent of water, it is desirable that it is 2 - 98 % of the weight, its 5 - 90 % of the weight is more desirable, and its 15-80 % of the weight is still more desirable. Even if this content has the viewpoint of resist detachability to 2 desirable % of the weight or more and exceeds 98 % of the weight, the detachability of a resist does not change.

[0025] The remover constituent of this invention contains the (C) surfactant further.

[0026] The effectiveness of raising the wettability over the hard facing layer of the resist which reduced the surface tension of a remover constituent and was able to do it by carrying out high energy processing, or promoting osmosis of the (A) organic acid to this layer and/or its salt, and raising detachability is discovered by using the (C) surfactant to apply in this invention. Moreover, a minute affix, a residue object, particle, etc. are removed from a substrate front face, stability is distributed in a remover constituent, and the effectiveness of preventing carrying out the reattachment is discovered. The reattachment of insoluble matter does not occur at the process which rinses the remover constituent which remained in the resist with solvents, pure water, etc., such as an acetone, a methyl ethyl ketone, and 2-propanol, especially, either. Furthermore, the effectiveness of maintaining uniform liquefied voice is also discovered, without a remover constituent dissociating.

[0027] (C) As a surface active agent, an anionic surface active agent, a cationic surface active agent, an amphoteric surface active agent, and a nonionic surfactant are mentioned.

[0028] As an example of an anionic surfactant, a fatty-acid salt, alkyl-sulfuric-acid ester alkali salt, polyoxyalkylene alkyl ether sulfuric-acid alkali salt, alkyl sulfo succinic-acid alkali salt, a polycarboxylic acid mold high molecular surface active agent, etc. are mentioned. Alkali salt means a neutralization object with sodium, a potassium, alkanolamine, ammonia, etc. here. As an example of an anionic surface active agent, butyl sodium naphthalenesulfonate, a lauryl ammonium sulfate, polyoxyethylene lauryl ethereal sulfate sodium, polyoxyethylene lauryl ethereal sulfate triethanolamine, polyacrylic acid ammonium, etc. are mentioned. In these, polyoxyethylene lauryl ethereal sulfate sodium, polyoxyethylene lauryl ethereal sulfate triethanolamine, and polyacrylic acid ammonium are desirable.

[0029] As a cationic surface active agent, alkylamine acetate, alkyl (monochrome, JI, Tori) methylanmonium

chloride, etc. are mentioned. As the example, lauryl amine acetate, stearyl amine acetate, trimethyl lauryl ammoniumchloride, etc. are mentioned. In these, lauryl amine acetate and stearyl amine acetate are desirable.

[0030] An alkyl betaine, alkyl dimethylamine oxide, etc. are mentioned as an amphoteric surface active agent. A lauryl betaine, lauryl dimethylamine oxide, etc. are mentioned as the example. In these, lauryl dimethylamine oxide is desirable.

[0031] As a nonionic surfactant, they are a formula (I) and/or a formula (II). :  $R_1 [(X)(AO)_j R_2]_k$  (I)  
 $R_3 [(X)(AO)_j R_4]_m$  (II)

the inside of a formula, and  $R_1$  -- the hydrocarbon group of carbon numbers 9-24, and  $X$  -- a -O-radical and a -COO-radical -- NH-radical or a -N((AO) $_n$ H)-radical, and  $j$  - The integer of 0-100,  $n$  is the integer of 1-100 and  $A$  is a carbon number 2 or the alkylene group of 3, and  $R_2$ . A hydrogen atom or the hydrocarbon group of carbon numbers 1-8,  $k$  -- the integer of 1-8, and  $R_3$  the hydrocarbon group of carbon numbers 1-8, and  $R_4$  -- at least one -- the hydrocarbon group of carbon numbers 9-24 -- except [ its ] -- a hydrogen atom or the hydrocarbon group of 1-8, and  $m$  -- the integer of 2-8 -- being shown -- the compound expressed is desirable.

[0032] It sets at a ceremony (I) and is  $R_1$ . It is the hydrocarbon group of 9-18 preferably.  $R_2$  desirable -- a hydrogen atom or the hydrocarbon group of carbon numbers 1-4 -- they are a hydrogen atom, a carbon number 1, or the hydrocarbon group of 2 more preferably.  $R_4$  It is a hydrogen atom preferably.  $m$  is 1-6 preferably.

[0033] The shape of a straight chain and the branched-chain saturation which has the hydrocarbon group of carbon numbers 9-24 as an example of a compound expressed with a formula (I), or partial saturation, Monohydric alcohol, an amine and a fatty acid, the polyhydric alcohol of carbon numbers 2-15, The polyamine of carbon numbers 9-24 and alkylphenol, a styrene-ized phenol, The compound with which ethyleneoxide and/or propylene oxide were added to the benzyl-ized phenol, the naphthol, etc., and the compound with which some or all of the end hydroxyl group was permuted by alkyl ether or alkyl ester are raised. As the example, the polyoxyethylene lauryl ether, polyoxyethylene stearylether, the polyoxyethylene oleyl ether, the polyoxyethylene synthetic alcohol (C11-C13) ether, the polyoxyethylene DESHIRU ether, polyoxyethylene sorbitan fatty acid ester, polyoxyethylene sorbitol fatty acid ester, polyoxyethylene glycerine fatty acid ester, polyoxyethylene fatty acid ester, etc. are mentioned. In these, polyoxyethylene glycerine fatty acid ester, such as polyoxyethylene alkyl ether, such as polyoxyethylene sorbitan fatty acid ester, such as polyoxyethylene sorbitan monolaurate, and the polyoxyethylene oleyl ether, and glycerol monooleate, is desirable.

[0034] These surfactants are independent, or either may be used for them by two or more kinds, mixing.

[0035] (C) Or the content in the remover constituent of a surface active agent promotes osmosis in the resist of the (A) component and raises resist detachability, from a viewpoint which raises the solubility of a resist, 0.1 - 80 % of the weight is desirable, and is 2 - 50 % of the weight still more preferably one to 60% of the weight more preferably. Even if this content has the improvement in detachability of a resist, and the viewpoint on a dissolution disposition to 0.1 desirable % of the weight or more and exceeds 80 % of the weight, the effectiveness does not change.

[0036] less than [ from a viewpoint of corrosion prevention nature / as opposed to resist detachability and a metallic material in pH of the remover constituent of this invention ] eight -- it is -- desirable -- 0.1-7 -- more -- desirable -- 0.3-5 -- it is 0.5-3 still more preferably.

[0037] It is desirable to make the remover constituent of this invention contain an organic solvent further from a

viewpoint which promotes osmosis of each component in the remover to a resist, and raises resist detachability.

[0038] As an organic solvent, it is formula (III):R5. [(X) (AO) s R6] t (III) the inside of a formula, and R5 -- a hydrogen atom or the hydrocarbon group of carbon numbers 1-8 -- X A -O-radical, a -COO-radical, a -NH-radical, or a -N((AO) u H)-radical, s and u become independent, respectively. The integer of 1-20 and A A carbon number 2 or 3 alkylene groups, R6 a hydrogen atom or the hydrocarbon group of carbon numbers 1-8, and t -- the integer of 1-8 -- being shown -- the alkylene oxide compound expressed, alcohol, the ether, a carbonyl compound, ester, a phenol, a nitrogen-containing compound, and a sulphur-containing compound are mentioned.

[0039] It sets at a ceremony (III) and is R5. A hydrogen atom or the hydrocarbon group of carbon numbers 1-6 is desirable. R6 A hydrogen atom or the hydrocarbon group of carbon numbers 1-4 is desirable, and a hydrogen atom, a carbon number 1, or the hydrocarbon group of 2 is more desirable. The integer of t of 1-3 is desirable, and 1 or 2 is more desirable.

[0040] As an example of an alkylene oxide compound expressed with a formula (III) The methyl ether of ethylene glycol, ethyl ether, the propyl ether, Butyl ether, the hexyl ether, phenyl ether, benzyl ether, Wood ether, diethylether, butyl methyl ether, the ethyl propyl ether, Butyl ethyl ether, dipropyl ether, dibutyl ether, etc.; The diethylene-glycol alkyl ether corresponding to them, Triethylene glycol alkyl ether etc.; The methyl ether of tetraethylene glycol, Ethyl ether, the propyl ether, butyl ether, the hexyl ether, Phenyl ether, benzyl ether, wood ether, diethylether, etc.; The pentaethylene glycol alkyl ether corresponding to them, Hexa ethylene glycol alkyl ether, propylene glycol alkyl ether, dipropylene glycol alkyl ether, tripropylene glycol alkyl ether, etc. are mentioned.

[0041] As alcohol, it is (Formula V):R7-(OH) t. (V)

(-- the inside of a formula, R7, and t -- the definition of said formula (IV) and a formula (III) -- the same -- however, R7 removes the case of a hydrogen atom --) -- the compound expressed is mentioned.

[0042] As the ether, it is (Formula VI):R7-O-R7. (VI)

(-- the inside of a formula, and R7 -- the definition of said formula (IV) -- the same -- however, the case of a hydrogen atom is removed --) -- the compound expressed is mentioned.

[0043] As a carbonyl compound, it is formula (VII): [0044].

[Formula 2]

[0045] (-- the inside of a formula, and R7 -- the definition of said formula (IV) -- the same -- however, the case of a hydrogen atom is removed --) -- the compound expressed is mentioned.

[0046] As ester, it is formula (VIII):R7-COOR7. (VIII)

(R7 is the same as the definition of said formula (IV) among a formula.) however, the case of a hydrogen atom -- removing -- the compound expressed is mentioned.

[0047] As a phenol, it is formula (IX): [0048].

[Formula 3]

[0049] (R8 is the saturation or the unsaturated hydrocarbon radical which consists of the shape of a straight chain of carbon numbers 1-9, and a branched-chain or annular frame among a formula.) R8 The hydrocarbon group may have 1-5 oxygen atoms, the nitrogen atom, or the sulfur atom. R8 the hydrogen atom combined with the carbon atom - OH radical and -NH<sub>2</sub> A radical, - sulfhydryl group, or -NO<sub>2</sub> it permutes by the radical -- having -- \*\*\*\* -- v -- 0-5w -- the integer of 1-3 -- being shown -- the compound expressed is mentioned.

[0050] If each of nitrogen-containing compounds and sulphur-containing compounds is with a molecular weight of 200 or less compounds, there will be especially no limitation.

[0051] as the example of these organic solvents -- data editing of a new edition solvent pocketbook (Ohm-Sha, Ltd., June 10, Heisei 6 issue) -- the compound of a publication is mentioned [ 331-761-page ]. The diethylene-glycol monobutyl ether which is the alkylene oxide compound expressed with a formula (III) from a viewpoint of permeability also in it; The propanol which is alcohol, Benzylphenol which is the acetoacetic-acid nitril which is the acrolein which are a butanol, a pentanol, and a benzyl alcohol; carbonyl compound, and methyl-ethyl-ketone; ester, and an ethyl-formate; phenol; The dimethylformamide which is a nitrogen-containing compound, Dimethylacetamide, a N-methyl-2-pyrrolidone, and dimethyl imidazolidinone; the dimethyl sulfoxide and the sulfolane which are a sulphur-containing compound are desirable. These organic solvents are independent, or two or more sorts may be mixed and used for them.

[0052] Moreover, from a viewpoint of resist detachability reservation and workability, as for the melting point of an organic solvent, less than [ 60 degree C ] is desirable, its 30 degrees C or less are more desirable, and less than [ 10 degree C ] is still more desirable.

[0053] From a viewpoint which is made to promote osmosis of the (A) organic acid to a resist and/or its salt, (B) water, or the (C) surface active agent, and raises resist detachability, what is dissolved in 25-degree C water 0.5% of the weight or more is desirable, what is dissolved 4% of the weight or more is more desirable, and an organic solvent is 7. What is dissolved more than weight % is still more desirable.

[0054] The content in the remover constituent of an organic solvent has 5 - 80 more desirable % of the weight preferably 0.5 to 90% of the weight, and its 10 - 50 % of the weight is still more desirable. Even if this content has the viewpoint of resist detachability to 0.5 desirable % of the weight or more and it contains it 90% of the weight or more, effectiveness does not change.

[0055] Especially the remover constituent of this invention can be obtained by mixing the aforementioned compound, although not limited.

[0056] Since the remover constituent of this invention can remove easily the resist which adhered on members, such as inorganic members, such as a semiconductor device and LCD, without harming those members, a semiconductor device, LCD, etc. can be used for it suitable for exfoliation of the resist in a production process etc.

[0057] As the exfoliation approach of the resist which removes the resist on a substrate using the remover constituent of this invention For example, summarize every one sheet or two or more sheets, and the wafer which should be processed is set to a fixture. It is immersed into the remover constituent of this invention, and the approach of carrying out exfoliation processing, while rocking a fixture or giving machine stress, such as a supersonic wave and a jet, to a remover constituent, and the approach of injecting or carrying out a spray and carrying out exfoliation



processing of the remover constituent of this invention on the wafer which should be processed, are mentioned suitably. As for the temperature of the exfoliation constituent in that case, it is desirable from a viewpoint of workability that it is 10-100 degrees C, and it is more desirable that it is 15-70 degrees C. In addition, after these exfoliation process, the rinse of the remover constituent which remains on a wafer is carried out with solvents, such as water and isopropyl alcohol, and removing is desirable.

[0058]

[Example] The alloy film of aluminum-silica-copper [98.5:1.0:0.5 (weight ratio)] with a thickness of 0.5 micrometers was formed on the silicon wafer by examples 1-10 and the example 1 of a comparison - the 6 sputtering method, subsequently to an alloy film top, the spinner was used and the positive type photoresist for naphthoquinonediazide system i lines was applied. Next, the photoresist film which prebakes this wafer for 90 seconds at 110 degrees C, and has 1.5-micrometer thickness was formed using the hot plate.

[0059] This photoresist film was exposed through the photo mask of a contraction projection aligner. Then, fixed time amount paddle development was performed using the developer (2.38% tetramethylammonium hydroxide water solution). After rinsing the photoresist film after development for 30 seconds with pure water, it dried under the nitrogen air current. Next, for 140 degrees C and 20 minutes, post baking processing is performed, dry etching of the metal layer of the debiscence regio oralis is carried out for this resist pattern to a mask by chlorine-based gas, metal wiring was made to form and deterioration hardening of the resist which remains to coincidence was carried out. Subsequently, dry ashing removed about 70 percent of the resist which remains, and the resist to which deterioration hardening progressed was produced. This silicon wafer was used for the friction test.

[0060] Each component was mixed and the remover constituent was obtained so that it might have the presentation shown in Tables 1-2. The remover constituent obtained in examples 1-10 and the examples 1-6 of a comparison was warmed at 60 degrees C, after said silicon wafer was immersed in it for 20 minutes, it took out picking, and after being 2-propanol and rinsing, it rinsed again with pure water. It expanded by 10,000 times with the scanning electron microscope after desiccation, 100 formed 2micrometerx2micrometer resist patterns were observed, and the rate of exfoliation and the corrosion rate estimated the corroded condition of the detachability of the resist, and metal wiring of aluminum-silica-copper, respectively. The result is shown in Tables 1-2. In addition, the rate of exfoliation and the corrosion rate were searched for by the following formulas.

[0061] Rate = (number [ of a resist pattern ] / 100 in which resist carried out exfoliation 99% or more (area)) x of

exfoliation100[0062] Corrosion rate = (number of the resist pattern with which a stain or pitting was accepted) /

100x100 [0063]

[ [0065] The remover constituent with which each remover constituent obtained in the examples 1-10 from the result of Tables 1-2 was obtained in the examples 1-6 of a comparison shows that the rate of exfoliation is high and its corrosion rate is low.

[0066] Moreover, after 60 degrees C was immersed for 20 minutes using the remover constituent obtained in the example 1, although it is direct pure water and the obtained silicon wafer was rinsed, the result with 100% and a corrosion rate as good [ the rate of exfoliation ] as 0% was obtained like the example 1.

[0067] Moreover, when the conditions except having set temperature in the case of exfoliation into 25 degrees C, and having set time amount as for 5 minutes using the remover constituent of an example 3 evaluated the rate of

exfoliation and corrosion rate as well as an example 3, the result with 100% and a corrosion rate as good [ the rate of exfoliation ] as 0% was obtained.

[0068]

[Effect of the Invention] Since the remover constituent of this invention can exfoliate in a short time easily [ the resist which deteriorated in response to high energy processing ] and can moreover control the corrosion to wiring materials, such as aluminum, copper, and a tungsten, it does so the effectiveness that it can contribute to productivity drives and upgrading, such as a semiconductor device and LCD, greatly.

---

[Translation done.]